

А.Б. Сухомлинов

ООО «ШимЮкрейн», Киев

НОВЫЕ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ ПРИБОРЫ КОРПОРАЦИИ SHIMADZU



Сделан обзор новых моделей научных приборов японской корпорации SHIMADZU. Рассмотрены жидкостные и газовые хроматографы и масс-спектрометры, спектрофотометр ИК-диапазона, энергодисперсионные рентгенфлуоресцентные спектрометры, гранулометрический анализатор, микротвердомер. Особое внимание уделено расширению аналитических возможностей, связанных с техническими характеристиками приборов.

Ключевые слова: хроматограф, масс-спектрометр, спектрофотометр, анализатор, измерение.

Поскольку достаточно подробный обзор научных приборов, выпускаемых японской приборостроительной корпорацией SHIMADZU, был представлен автором два года назад (Наука та інновації, 2012, Т. 8., № 2, С. 48–57), то представляется целесообразным в рамках настоящей статьи сконцентрировать внимание читателя только на тех приборах, которые появились на рынке уже после упомянутой выше публикации.

Наибольшее внимание в рассматриваемый период было привлечено к новым моделям скоростных жидкостных хромато-масс-спектрометров с тройным квадруполом. Две модели, выпущенные в течение 2012 и 2013 годов, а именно **LCMS-8040** и **LCMS-8050**, сразу же, начиная с их первой демонстрации посетителям выставки PITTCON, получили высокую оценку и затем довольно быстро начали появляться в лабораториях.

Однако прежде чем дать информацию непосредственно по масс-спектрометрам, следует подчеркнуть важную роль разработанной незадолго до этого базовой хроматографической сис-

темы LC-30A, технические характеристики которой позволили в полной мере проявиться возможностям новых хромато-масс-спектрометров. Напомним, что жидкостный хроматограф SHIMADZU модели LC-30A был впервые продемонстрирован на выставке PITTCON-2010 и по настоящее время остается непревзойденным инструментальным средством в данной области химического анализа. Достаточно привести такой пример.

По итогам 2011 г. приборная комиссия Российской академии наук признала этот прибор лучшим научным прибором года. Жидкостный **хроматограф LC-30A** представляет собой универсальную модульную систему для сверхбыстрой жидкостной хроматографии высокого разрешения, которая дает возможность пользователю работать в режиме сверхбыстрой хроматографии, что обеспечиваются техническими параметрами его блоков, и, в первую очередь, насоса. Об этом подробно говорилось в упомянутом выше обзоре, а также в ряде других публикаций. Сейчас имеет смысл отметить появление в 2012 г. новой модификации хроматографа LC-30, состоящей во включении в систему нового автосамплера SIL-30ACMP и

нового термостата СТО-30AS. Новый автосамплер **SIL-30АСМР** характеризуется целым рядом особенностей, из которых основной является высокоскоростное инжектирование. При его использовании время инжектирования составляет 7 с, а период между последовательными аналитическими измерениями составляет 14 с. Эта характеристика особенно важна при переходе на режим быстрой хроматографии и быстрой хромато-масс-спектрометрии, что характерно для современной хроматографической практики.

Второй важной характеристикой, где проявляется преимущество автосамплера SIL-30АСМР, следует считать почти полное отсутствие остаточного загрязнения. Если бы остаточное загрязнение было заметным, пришлось бы выполнять промывку, что требует времени. При использовании большинства хроматографов именно так и приходится поступать. Но, в отличие от них, прибор SHIMADZU не требует промывки. Так, например, при хроматографировании раствора, содержащего 4 г/л кофеина, записывается огромный пик и при переходе к новому измерению систему обычно промывают. А на приборе SHIMADZU запись фона после хроматографирования указанного высококонцентрированного раствора кофеина практически не обнаруживает повышения нулевой линии даже без промывки, так как доля остаточного загрязнения при использовании автосамплера SIL-30АСМР составляет всего лишь 0,0004 %. Важным преимуществом автосамплера SIL-30АСМР является возможность одновременной установки и одновременного использования несколькими операторами различных держателей проб. В автосамплер можно установить на одном держателе для планшетов всего шесть планшетов. Если будут использованы планшеты с 384-мя лунками, то всего можно будет разместить в них 2304 пробы. Если будут использованы планшеты с 96-ю лунками, то в них можно будет разместить 576 проб. И наконец, если используется держатель виал на 1,5 мл, то в него можно установить 324 пробы.

Важно отметить, что установку проб в любой из указанных выше типов держателей можно выполнять даже в ходе анализа (за исключением того короткого периода, когда непосредственно осуществляется инжектирование). Если есть необходимость работы на одном приборе двух или трех операторов, то они могут одновременно устанавливать свои пробы, причем каждый из них может использовать свой тип держателя (например, один работает с планшетом, а другой — с виалами).

Новый термостат **СТО-30AS** устанавливается на боковой стенке автосамплера SIL-30АСМР. Положение термостата может регулироваться по высоте и по углу наклона (от вертикального положения до горизонтального). Это сделано для того, чтобы можно было обеспечить кратчайший путь от выхода из колонки до входа в детектор. Применение термостата СТО-30AS особенно эффективно для хроматографических систем, включающих масс-спектрометр. Это минимизирует размытие пика при использовании традиционных моноквадрупольных жидкостных хромато-масс-спектрометров LCMS-2020, а для жидкостных хромато-масс-спектрометров с тройным квадруполем моделей LCMS-8040 и LCMS-8050 к тому же позволяет поддерживать высокоскоростной режим анализа.

Из сказанного следует вывод, что как исходная конфигурация, так и модификация 2012 г. хроматографической системы LC-30 были нацелены на обеспечение высокоскоростного процесса разделения, что в сочетании с особенностями новой конструкции масс-спектрометра с тройным квадруполем позволило в итоге получить жидкостные хромато-масс-спектрометры со столь высокими характеристиками. При создании моделей **LCMS-8040** и **LCMS-8050** использованы следующие фирменные запатентованные технологии SHIMADZU: технология ускорения ионов в соударительной ячейке «UF-sweeper»; технология быстрого переключения режимов полярности «UF-switching» и конструкция ионной оптики «UF-lens». Хромато-масс-спектрометр модели LCMS-8040 (вы-

пуск 2012 г.), имеющий более простую конструкцию, может рассматриваться как рутинное аналитическое средство, обладающее тем не менее достаточно высокими техническими характеристиками. Скорость сканирования составляет 15 000 а.е.м./с; время переключения режимов положительной и отрицательной ионизации — 0,015 с; чувствительность (отношение сигнал/шум) более 10 000:1 для 1 пг резерпина.

Что касается следующей, усовершенствованной модели **LCMS-8050** выпуска 2013 г. (рис. 1), то она обладает еще более впечатляющими характеристиками: скорость сканирования 30 000 а.е.м./с; время переключения режимов положительной и отрицательной ионизации 0,005 с; чувствительность (отношение сигнал/шум) более 60 000:1 для 1 пг резерпина. Прибор позволяет выполнять надежное детектирование хроматографических пиков шириной менее 1 с.

Вместе с приборами LCMS-8040 и LCMS-8050 пользователь может получить готовые пакеты методик, которые избавят его от необходимости проведения ряда рутинных процедур по оптимизации условий хроматографического разделения и масс-спектрометрического измерения. В настоящее время доступны пакеты методик для определения более чем 500 индивидуальных соединений. Пакеты включают условия ВЭЖХ разделения, времена удерживания, параметры идентификации хроматографических пиков, оптимизированные параметры режима MRM для каждого определяемого соединения и шаблоны отчетов для вывода качественных и количественных результатов.

Для специалистов, применяющих в своей работе газовые хроматографы, несомненный интерес должен представить новый хроматограф **SHIMADZU** с универсальным детектором, использующим ионизацию определяемых компонентов в низкотемпературной гелиевой плазме барьерного разряда (температура плазмы близка к комнатной). В соответствии с природой плазмы новый детектор получил название **BID (Barrier discharge Ionization Detector)**, а газовый хроматограф, представляющий собой

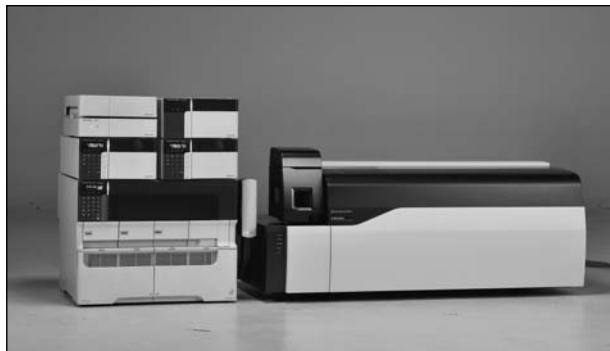


Рис. 1. Жидкостный хромато-масс-спектрометр с тройным квадруполем SHIMADZU модели LCMS-8050



Рис. 2. Газовый хроматограф SHIMADZU модели GC-2010Plus-BID Tracera

систему GC-2010Plus-BID, вследствие высокой чувствительности нового детектора получил название **TRACERA** (рис. 2).

Универсальность данного детектора состоит в возможности выполнять измерения концентрации как органических, так и неорганических компонентов пробы. При этом чувствительность BID-детектора по неорганическим соединениям в 100 раз выше, чем у традиционного детектора по теплопроводности, а чувствительность по органическим соединениям в два раза выше, чем у традиционного пламен-



Рис. 3. Автодозатор паровой фазы SHIMADZU модели HS-20



Рис. 4. Газовый хромато-масс-спектрометр с тройным квадруполом SHIMADZU модели GCMS-TQ8030

но-ионизационного детектора. Таким образом, при анализе смеси, содержащей как органические, так и неорганические компоненты, вместо двух детекторов достаточно использовать один VID-детектор, причем чувствительность определения будет выше. Важно отметить также, что конструкция детектора обеспечивает отсутствие прямого контакта плазмы с электродами. Вследствие этого загрязнение электродов сведено к минимуму, что обеспечивает стабильность результатов анализа.

В 2012 г. был выпущен новый автоматический дозатор петлевого типа для ввода в хроматографическую систему проб равновесной паровой фазы модели **HS-20** (рис. 3). Данный прибор характеризуется широким температур-

ным диапазоном (до 300 °С), большой емкостью термостатируемого блока для проб (вместит 12 виал) и общей вместимостью держателя проб (вместит 90 виал).

Новые технологии SHIMADZU, относящиеся к системе тандемной масс-спектрометрии, впервые использованные в жидкостных хромато-масс-спектрометрических системах с тройным квадруполом (см. выше), в сочетании с эффективными технологиями, использованными при создании моноквадрупольного газового хромато-масс-спектрометра QP2010 Ultra, позволили разработать высокочувствительный и высокоскоростной газовый хромато-масс-спектрометр с тройным квадруполом **GCMS-TQ8030** (рис. 4). В данном приборе используется как электронный удар, так и химическая ионизация. Диапазон масс — 10–1090 а.е.м. Скорость сканирования — 20000 а.е.м./сек. Чувствительность масс-спектрометра в режиме Scan (отношение сигнал/шум) для 1 пг октафторнафталина превышает 600, а в режиме MRM для 100 пг октафторнафталина — более 3000. Как и моноквадрупольные системы, прибор TQ-8030 предусматривает возможность установки устройства прямого ввода пробы в блок ионизации. Значение скорости потока через аналитическую колонку может достигать 15 мл/мин, что дает возможность использовать для анализа колонки любых типов, включая макроколонки. Кроме того, одновременно к интерфейсу масс-спектрометра могут быть одновременно подключены две колонки.

В продолжение традиций, заложенных пионерскими работами сотрудника корпорации SHIMADZU *Коичи Танака*, удостоенного Нобелевской премии по химии в 2002 г. за разработку нового метода мягкой ионизации биомолекул в масс-спектрометре (метод MALDI), разработана новая масс-спектрометрическая система **MALDI-7090** (рис. 5), представляющая собой высокоэффективный инструмент для идентификации биомолекул и исследования их структуры. Применение новых технологий в приложении к тандемной время-пролетной

масс-спектрометрии позволило получить непревзойденное разрешение по массам в режиме измерений MS/MS (TOF/TOF), превышающее 10 000 (FWHM). Твердотельный УФ-лазер (355 нм), работающий с частотой 2 кГц в режимах MS и MS/MS, имеет программируемый размер фокуса (10–100 мкм) и уникальный ресурс (более 2 млрд. импульсов). Использование уникального рефлектрона искривленного поля, ионного затвора высокого разрешения и соударительной ячейки с высокой энергией (20 КэВ) обеспечивает получение максимально информативных масс-спектров.

Другим важным достижением в развитии MALDI-TOF масс-спектрометрии является разработка визуализирующего масс-микроскопа модели **IMScope** (рис. 6). В этом уникальном приборе объединены оптический микроскоп, позволяющий получать морфологические изображения высокого разрешения, и гибридный IT-TOF масс-спектрометр с MALDI ионизацией при атмосферном давлении, который идентифицирует и визуализирует распределение молекул в различных участках пробы. Пространственное разрешение 5 мкм позволяет визуализировать распределение молекул на субклеточном уровне.

Из новых разработок в области оптической спектроскопии следует отметить ИК-Фурье спектрофотометр **IRTracer-100** (рис. 7). Этот высокоскоростной высокочувствительный прибор предназначен для решения широкого круга исследовательских и прикладных задач. Использование детектора МСТ и программного обеспечения Rapid Scan позволяет выполнять запись спектров со скоростью 20 спектров в секунду, что открывает широкие возможности в области кинетических исследований. Спектральный диапазон составляет 240–12500 см⁻¹. Разрешение может быть установлено в пределах 0,25÷6 см⁻¹. Соотношение сигнал/шум, превосходящее 60 000 : 1, обеспечивает высокую чувствительность аналитических измерений. Для исследования микрообъектов, биопроб, картирования поверхности и т.п. в сочетании со спект-



Рис. 5. Масс-спектрометрическая система SHIMADZU модели MALDI-7090



Рис. 6. Визуализирующий масс-микроскоп SHIMADZU модели IMScope



Рис. 7. ИК-Фурье спектрофотометр SHIMADZU модели IRTracer-100

рометром может быть использован ИК-микроскоп модели AIM-8800.

Что касается спектрометрии рентгеновского диапазона, то большой интерес представля-



Рис. 8. Энергодисперсионный рентгенфлуоресцентный спектрометр SHIMADZU модели EDX-8000

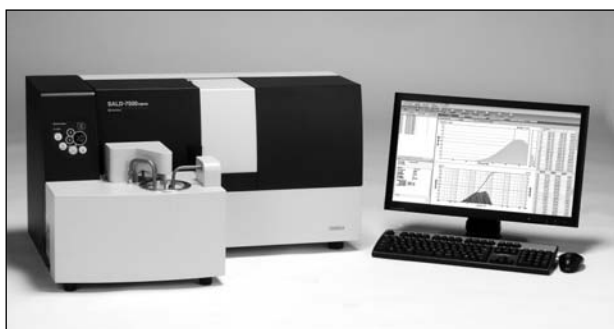


Рис. 9. Анализатор размеров частиц SHIMADZU модели SALD-7500nano



Рис. 10. Микротвердомер SHIMADZU модели HNV-G

ют два новых энергодисперсионных рентгенфлуоресцентных спектрометра **EDX-7000** и **EDX-8000**. Это идеальные инструменты для неразрушающего элементного анализа, кото-

рые позволяют исследовать пробы различных типов (твердые пробы, порошки, пленки, жидкости) и различных размеров (измерительный отсек позволяет разместить пробу 300×275 мм высотой 100 мм). Применение вакуума или продувка гелием позволяет не только убрать аналитические линии аргона, но и существенно повысить чувствительность определения легких элементов.

Новый высокоскоростной детектор не требует охлаждения жидким азотом. Его использование позволяет практически на порядок повысить чувствительность измерений, значительно сократить при этом время измерения, улучшить соотношение сигнал/шум. Для исследования жидкостей и порошкообразных объектов используются кюветы с окнами из полимерных пленок, которые прозрачны для рентгеновского излучения. При этом кюветы с пробами можно загружать не только вручную, но и автоматически, используя турель на 12 проб. Приборы EDX-7000 и EDX-8000 позволяют исследовать локальные включения в твердые пробы. Для этой цели предусмотрен комплект коллиматоров различных размеров, а также специальная камера, с помощью которой осуществляется точное позиционирование в той точке пробы, которая должна быть проанализирована. Размеры поставляемых коллиматоров — 1; 3; 5 и 10 мм. Тип детектора — SDD с Пельтье-охлаждением. Разрешение детектора — <140 эВ. Рассматриваемые модели рентгенфлуоресцентных спектрометров различаются диапазоном определяемых элементов. Для модели EDX-7000 диапазон включает элементы от натрия до урана, а модель **EDX-8000** (рис. 8) позволяет определять еще и легкие элементы и таким образом для нее диапазон включает элементы от углерода до урана.

Все рассмотренные выше приборы относятся к инструментальным средствам измерения химического состава исследуемых проб. Как известно, корпорация SHIMADZU выпускает также приборы, относящиеся к категории средств измерения физических свойств материалов.

К такой категории относятся, например, анализаторы размеров частиц. К ряду уже хорошо известных моделей этого типа приборов SHIMADZU в 2012 г. добавился новый. Речь идет о лазерном дифрактометрическом анализаторе размеров частиц модели **SALD-7500nano** (рис. 9). Этот прибор позволяет выполнять гранулометрические измерения в диапазоне $7\div 800$ мкм. При этом могут быть использованы как стационарная, так и проточная измерительные ячейки. Важным отличием нового прибора является высокая скорость измерения. Анализ пробы выполняется в пределах одной секунды. Это обстоятельство (наряду с возможностью работы в нанометровом диапазоне) позволяет в реальном времени наблюдать процессы агломерации и дезинтеграции. В группе приборов, предназначенных для испытания материалов, появились новые микротвердомеры серии **HMV-G** (рис. 10). Их отличительной особенностью является система нагрузки с автоматическим изменением величины усилия в диапазоне $0,1\div 20$ Н. Увеличение объектива составляет $40\times$. Время действия усилия устанавливается в диапазоне $5\div 999$ с.

О.Б. Сухомлинов

НОВІ ДОСЛІДНИЦЬКІ
ПРИЛАДИ КОРПОРАЦІЇ SHIMADZU

Зроблено огляд нових моделей наукових приладів японської корпорації SHIMADZU. Розглянуті рідинні та газові хроматографи та мас-спектрометри, спектрофотометр ГЧ-діапазону, енергодисперсійні рентгенфлуоресцентні спектрометри, гранулометричний аналізатор, мікротвердомір. Особливу увагу приділено розширенню аналітичних можливостей, що пов'язані з технічними характеристиками приладів.

Ключові слова: хроматограф, мас-спектрометр, спектрофотометр, аналізатор, вимірювання.

A.B. Sukhomlinov

NEW SCIENTIFIC INSTRUMENTS
MANUFACTURED BY SHIMADZU CORPORATION

The review of new models of scientific instruments manufactured by Japanese corporation SHIMADZU has been made. Liquid and gas chromatographs, mass spectrometers, LCMS and GCMS, IR range spectrophotometer, energy dispersive X-ray spectrometers, particle size analyzer, micro hardness tester have been considered. The special attention has been paid to extension of analytical possibilities related to technical features of instruments.

Key words: Chromatograph, mass spectrometer, spectrophotometer, analyzer, measurement.

Стаття надійшла до редакції 16.12.13